

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-183615

(43)Date of publication of application : 09.08.1991

(51)Int.Cl.

C01B 33/04
B01J 31/02
C07F 5/06
// C07B 61/00

(21)Application number : 02-255449

(71)Applicant : ETHYL CORP

(22)Date of filing : 27.09.1990

(72)Inventor : MARLETT EVERETT M

(30)Priority

Priority number : 89 416042 Priority date : 02.10.1989 Priority country : US

(54) PREPARATION OF SILANE AND AMINE ALANES

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain silane and amine alanes in excellent yield by reacting tertiary ammonium trichlorosilyl, a complexing tertiary amine, and an alkali metal aluminum tetrahydride together in specific molar proportion in a liquid reacting medium.

CONSTITUTION: In one of processes, approximately 1 mol of tertiary amine is reacted with one mol of trichlorosilane to produce a tertiary ammonium trichlorosilyl complex. Then approximately 2-mol additional tertiary amine and approximately 3-mol alkali metal aluminum tetrahydride are further reacted with the complex to obtain silane and tertiary amine alanes. The liquid medium for the reaction is one kind among hydrocarbon, ether, and excess tertiary amine or their mixture. The reaction is carried out preferably at a temperature 5 to 60° C under a pressure of 1 to 20 atm.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-183615

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)8月9日
C 01 B 33/04 6570-4G
B 01 J 31/02 1 0 2 X 6939-4G
C 07 F 5/06 Z 7457-4H
// C 07 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全13頁)

⑮ 発明の名称 シランおよびアミンアランの製造

⑯ 特 願 平2-255449

⑰ 出 願 平2(1990)9月27日

優先権主張 ⑱ 1989年10月2日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 416042

㉑ 発 明 者 エベレット・マイケ アメリカ合衆国ルイジアナ州70815バトンルージュ・グリ
ル・マーレット ーンブライアドライブ 9355

㉒ 出 願 人 エチル・コーポレーシ アメリカ合衆国ルイジアナ州バトンルージュ・フロリダ
ョン ールバード 451

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

Li塩が副生

明 細 書

1. 発明の名称

シランおよびアミンアランの製造

2. 特許請求の範囲

1. a. トリクロロシラン第3級アンモニウム、

b. 錯体形成用の第3級アミン、

および、

c. アルカリ金属アルミニウム四水素化物、

を約 1:2:3 のモル比 a:b:c で、液体反応媒体中で反応を実施してシランと第3級アミンアランとを製造する方法。

2. アルカリ金属アルミニウム四水素化物と式



式中、

n は 1、2 または 3 である

のケイ素化合物とを (n/4):1 ないし n:1 のモル比で、液体反応媒体中で接触させてシランと残留混合物とを製造する段階1、

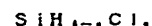
および、

上記の残留混合物、第3級アミン、ならびに、液体反応媒体中の上記のケイ素化合物1モルあたり約 n モルのアミンおよび約 n モルのアルカリ金属アルミニウム四水素化物の全モル比率を与えるのに必要な、追加のアルカリ金属アルミニウム四水素化物を接触させて、第3級アミンアランとアルカリ金属ハロゲン化物の同時生成物とを製造する第2段階

の各段階で実施する方法。

3. a. アルカリ金属アルミニウム四水素化物、

b. 式



式中、

n は 1、2 または 3 である

のケイ素化合物、

および、

c. 錯体形成用の第3級アミン、

を約 n:1:n のモル比 a:b:c で、液体反応媒体中で、相間移動触媒の存在下に反応を実施してシランと第3級アミンアランとを製造す

る方法。

4. 1. 特許請求の範囲第1項記載の方法を実施してシランおよび同時生成物の金属ハロゲン化合物とアミンアランとを含有する残留反応混合物を回収し、これから上記の同時生成物の金属ハロゲン化合物を分離して上記の金属ハロゲン化合物を含有しない、混合物中の上記のアミンアランを製造し、

2. 四フッ化ケイ素と上記の金属ハロゲン化合物を含有しない上記の混合物中の上記のアミンアランとを約 3:4 の四フッ化ケイ素:アミンアランモル比で反応させて付加的なシランと三フッ化アルミニウムとを製造するシランおよび三フッ化アルミニウムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は第3級アミンアランの製造に関するものであり、また、シランの製造に関するものでもある。

本発明を要約すれば、トリクロロシラン第3級アンモニウム、錯体形成性第3級アミンおよ

第3級アミンと AlH_3 との錯体であるアミンアランは、種々の還元工程に、アルミニウムの製造に、およびシランの製造に使用される。

アミンアランの製造は数種の方法で達成されている。これらは、マーレット (Marlett) らの U.S. 4,757,154 (1988 年 7 月 12 日付で特許付与) およびこれに引用された諸文献に、ならびにマーレットの U.S. 4,474,743 (1984 年 10 月 2 日付で特許付与) およびこれに引用された諸文献に論じられている。

シランとアミンアランとを製造するテトラクロロシラン (四塩化ケイ素) とアルカリ金属アルミニウム水素化合物および第3級アミンとの反応は、マーレットの U.S. 4,757,154 に開示されている。

トリクロロシランの第3級アミンとの挙動は数種の文献に触れられている。バーグ (Burg) の "クロロシランのトリメチルアミンアダクト (Trimethylamine Adducts of the Trichlorosilanes) アメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.), 1954,

びアルカリ金属アルミニウム水素化合物を約 1:2:3 のモル比で反応させてシランおよび第3級アミンアランを製造する方法が提供されることである。トリクロロシラン第3級アンモニウムはあらかじめ形成させておいても、トリクロロシランと第3級アミンとの反応により工程内で形成させてもよい。収率は、トリス-(ポリアルコキシル)-アミン相間移動触媒の存在下に工程を実施すれば、劇的に向上する。

シランと三フッ化アルミニウムとの連続的製造方法も提供されている。この連続的方法の第1部分においては、シランと第3級アミンアランを上記のようにして製造する。この連続的方法の第2部分においては、四フッ化ケイ素をアミンアランと反応させて付加的なシランと三フッ化アルミニウムとを製造する。

シランは電子機器および装置の製造に重要である。シランは、半導体装置に使用する単結晶性ケイ素の製造に使用される、ポリケイ素の製造に使用される中間体である。

76, 2674 - 2675 は、全ての混合クロロシランとトリメチルアミンとの間のアダクト形成に関する証拠を与えている。トリメチルアミンの SiH_3 とのアダクトに関する証拠はなく、 SiCl_3 とのアダクトは -54°C 以上で分解する。バーグはまた、トリクロロシランの不均化に対するトリメチルアミンの触媒効果にも言及している。

リング (Ring) らの "トリメチルアミンとトリクロロシランとの新規な 1:1 アダクト、トリクロロシリルトリメチルアンモニウム (A New 1:1 Adduct of Trimethylamine and Trichlorosilane, Trimethylammonium Trichlorosilyl)" アメリカ化学会誌, 1971, 93, 265 - 267 は、トリメチルアミン-トリクロロシランアダクトに関するバーグの観察を確認しており、トリクロロシリルアニオンのトリメチルアンモニウム塩として特定した新規な化合物の証拠を提出している。この化合物をプロピルエーテル中で HCl を用いて分解すると、 H_2SiCl_2 および SiCl_4 、ならびに HSiCl_3 を生成する。

ベンキーサー(Benkiser)の“トリクロロシラン-第3級アミン結合の化学(The Chemistry of Trichlorosilane-Tertiary Amine Combinations)”
化学研究報文集(Acc. Chem. Res.), 1971, 4, 94 - 100 は、一般式 $\text{SiH}_3\text{-X}$ のケイ素化合物のアミン錯体を記載している文献から、種々の報文を引用している。ベンキーサーは、トリクロロシランが種々の第3級アミンと共存する場合の、トリクロロシリルアニオンの存在に関する種々の異なる実験的証拠を論じている。この関連ではベンキーサーはまた、それぞれトリ-n-ブチルアミンおよびトリ-n-プロピルアミンの存在下における、それぞれトリクロロシリルトリ-n-ブチルアンモニウムおよびトリクロロシリルトリ-n-プロピルアンモニウムを形成するトリクロロシランを論じているバーンステイン(Bernstein)の“第3級アミンとトリクロロシランとの間の相互作用のメカニズムに関して(On the Mechanism of Interaction between Tertiary Amines and Trichlorosilane)”, アメリカ化学会誌,

1970, 92, 699 - 700 およびベンキーサー、“(トリクロロシリルアニオンの存在の証拠(Evidence for the Existence of the Trichlorosilyl Anion))”, アメリカ化学会誌, 1970, 92, 697 - 698 をも引用している。 SiCl_3^- の多くの反応を SiCl_3^- による置換反応として説明することができる(97 ページ、カラム1、ページの下部およびこの文献の他の場所)。

第3級アンモニウムカチオンとの組合わせにおけるトリクロロシリルアニオンの見かけの安定性と、その単位として反応する強い傾向とにも拘わらず、付加的な第3級アミンの存在下においてトリクロロシリル第3級アンモニウム、すなわちトリクロロシランと第3級アミンとの間の電荷分離錯体とアルカリ金属アルミニウム四水素化物との、シランとアミンアランとを生成する反応を起こし得ることがここに見いだされた。驚くべきことには、液体反応媒体として使用するある種の溶媒中で上記の錯体が極めて微弱な溶解性を有するにも拘わらず、この方法は良好な収率を挙

げることが可能なのである。

本発明記載の方法においては、(a)トリクロロシリル第3級アンモニウム、(b)錯体形成性の第3級アミンおよび(c)アルカリ金属アルミニウム四水素化物を反応させることにより、シランと第3級アミンアランとを製造する。トリクロロシリル第3級アンモニウム錯体、すなわちトリクロロシラン-第3級アミンアダクトは、あらかじめ形成させてもよく、工程内で形成させてもよい。本発明記載の方法はまた2段階で実施することもでき、その第1段階においてはアルカリ金属アルミニウム四水素化物と混合クロロシランとを反応させてシランと残留混合物とを製造し、その第2段階においては第3級アミンをその残留混合物と反応させて第3級アミンアランとアルカリ金属ハロゲン化物とを製造する。本発明はまた、付加的なシランと三フッ化アルミニウムとの連続的な製造方法をも包含する。この連続的方法の第1部分においては、シランと第3級アミンアランとを上記のようにして、1段階また

は2段階で製造する。この連続的方法の第2部分においては、四フッ化ケイ素をアミンアランと反応させて付加的なシランと三フッ化アルミニウムとを製造する。

本発明の一つの具体例においては、液体反応媒体中で、トリクロロシラン1モルあたり約1モルの第3級アミンを反応させトリクロロシリル第3級アンモニウム錯体をあらかじめ形成させ、その後、このようにして形成させた錯体に、約2モルの追加の第3級アミンと約3モルのアルカリ金属アルミニウム四水素化物とをさらに反応させて、シランと第3級アミンアランとを製造する。この反応を実施する液体媒体は炭化水素、エーテルまたは過剰の第3級アミンの1種または混合物である。

本発明の他の具体例においては、トリクロロシリル第3級アンモニウム錯体を工程内で形成させる。この具体例においてはアルカリ金属アルミニウム四水素化物、混合クロロシラン $\text{SiH}_3\text{-X}$ 、および錯体形成性の第3級アミン

を液体反応媒体中で、約 $n:1:n$ のモル比で反応させてシランと第3級アミンアランとを製造する。上記の混合クロロシランは式 $\text{SiH}_{n-1}\text{Cl}$ 、(式中の n は1、2または3である) を有する。バーグ論文(上掲論文を参照)に記されているように、クロロシランは第3級アミンの存在下において不均化することが知られており、したがって、第3級アミンと他の混合クロロシランの存在下において、トリクロロシランとそのアミンアダクトの存在が予期される。この方法を実施する液体媒体は炭化水素、エーテルまたは過剰の第3級アミンの1種または混合物である。好ましい一つの具体例においては、液体反応媒体はアルカリ金属アルミニウム四水素化物を少なくとも若干可溶化させるもの、たとえばエーテルである。

本発明の高度に好ましい一つの具体例においては、反応剤(a)アルカリ金属アルミニウム四水素化物、(b)混合クロロシラン $\text{SiH}_{n-1}\text{Cl}$ 、(ここで、 n は1、2または3である) およ

び方法の第1段階の液体反応媒体は、アルカリ金属アルミニウム四水素化物を少なくとも若干可溶化するもの、たとえばエーテルである。他の好ましい具体例においては、本発明記載の方法の第1段階を大部分がエーテルである溶媒中で実施し、第2段階を大部分が炭化水素である溶媒中で実施する。他の好ましい具体例においては、第2段階の反応剤と溶媒とを添加する前に、第1段階の溶媒を反応混合物から少なくとも部分的に除去する。

本発明の他の一つの具体例においては、生成物のアミンアランをさらに四フッ化ケイ素と反応させて付加的なシランと三フッ化アルミニウムとを製造する。この具体例においては以下の継続的方法を実施する。継続的方法の第1部分においては、上に開示した各具体例のいずれかに従ってシランと第3級アミンアランとを製造する。継続的方法の第2部分においては、四フッ化ケイ素を上記の反応混合物中のアミンアランと反応させてシランと三フッ化アルミニウムとを製造する。継続的

び(c) 錯体形成用の第3級アミンを約 $n:1:n$ のモル比 $a:b:c$ で、液体反応媒体中で、トリス-(ポリアルコキシアルキル)-アミン相間移動触媒の存在下に反応させてシランと第3級アミンアランとを製造する。

本発明の他の具体例においては、反応を2段階で実施する。第1段階においては、アルカリ金属アルミニウム四水素化物と混合クロロシラン $\text{SiH}_{n-1}\text{Cl}$ 、(ここで、 n は1、2または3である) とを $(n/4):1$ ないし $n:1$ のモル比で、液体反応媒体中で反応させてシランと残留混合物とを製造する。第2段階は、上記の残留混合物、第3級アミン、ならびに、混合クロロシラン1モルあたり約 n モルのアミンおよび約 n モルのアルカリ金属アルミニウム四水素化物の両段階に関する全モル比率を与えるのに必要な、追加のアルカリ金属アルミニウム四水素化物を接触させて、第3級アミンアランと同時生成物のアルカリ金属ハロゲン化物とを製造することよりなるものである。一つの好ましい具体例においては、本

方法の第2部分は上掲の U.S. 4,474,743 の方法に説明されている。

本発明の方法において、製造されるシラン用の水素の主要な供給源および製造されるアミンアラン用のアルミニウムと水素との供給源はアルカリ金属四水素化物である。入手し得るこの種のいかなる化合物も使用することができる。四水素化アルミニウムカリウム (KAlH_4) およびより高位の同族体が今日では容易には商業的に入手し得ないので、四水素化アルミニウムリチウム

(LiAlH_4) と四水素化アルミニウムナトリウム (NaAlH_4) とが好ましい。 NaAlH_4 がより廉価な化合物であるので、より好ましい。

本発明に反応剤として使用するアミンは、アルカリ金属アルミニウム水素化物との反応でアミンアランを生成するいかなる第3級アミンであっても、また、この種のアミンのいかなる混合物であってもよい。生成物のアミンアランは第3級アミンと水素化アルミニウムとの錯体であり、したがって、適当なアミンを本件明細書では“錯体

形成性第 3 級アミン”と呼ぶ。この種の適当なアミンには、モノアミン、ジアミンおよびポリアミンを含むアルキルアミン、シクロアルキルアミン、アルケニルアミン、アリールアミンおよびアラールキルアミンが可能である。この種のアミンの例は： N,N -ジフェニルメチルアミン、フェニルメチルエチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、 N,N,N',N' -テトラメチルエチレンジアミン、キヌクリジン（1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン）、 N,N,N',N' -テトラメチルジアミノメタン、 N -メチルピロリジン等である。好ましいアミンは脂肪族第 3 級アミン、たとえばトリ- n -ブチルアミン、トリ-第 2 ブチルアミン、 N,N -ジブチルペンチルアミン、 n -ブチル- n -オクタール-第 2 ブチルアミン、トリ-ペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘキセニルアミン、トリオクタデシルアミン、 N,N -ジデセニルペンチルアミン、トリデセニルアミン等、およびこれらの混合物である。最も好ましいものは低級アルキルアミン、たとえばトリメチルアミン、トリエチル

ルアミン、トリイソプロピルアミン、 N,N -ジメチルエチルアミン、 N,N -ジエチルメチルアミン、 N,N -ジメチルプロピルアミン等である。最も高度に好ましいものはトリエチルアミンである。

製造するシラン用の好ましいケイ素源はトリクロロシラン $SiHCl_3$ である。トリクロロシランは容易に入手し得る、比較的高価でない物質である。種々のクロロシランを使用し、また製造する種々の工業的な工程の商業的な現状に応じて考慮すれば、トリクロロシランは四塩化ケイ素（テトラクロロシラン）より容易に入手し得、より廉価である。トリクロロシラン、および他の混合クロロシランのその他の利点は、生成物のシランの水素のある部分を既に有しており、したがって、反応に必要な他の反応剤の量を有意に減少させ得ることである。上に論じたように、混合クロロシランの不均化が第 3 級アミンにより強調されることが報告されている。したがって他の混合クロロシラン、 SiH_2Cl_2 および SiH_3Cl も、第 3 級アミンの存在下に不均化してトリクロロシリ

ル第 3 級アンモニウムを形成することが期待され、したがって、これらを本発明記載の方法に使用することができる。他の不均化生成物は、第 3 級アミンの存在下にアルカリ金属アルミニウム四水素化合物と容易に反応してシランと第 3 級アミンアランとを生成する。これらの 3 種の物質に対する他の（原子番号のより大きな）ハロシラン同族体も、本発明記載の方法に使用することができる。これらのいずれの物質も、本発明の具体化に考慮することができる。シランと三フッ化アルミニウムとの製造に導く連続的反應の第 2 部分においては、生成物の AlF_3 が $AlCl_3$ より好ましいので、好ましいケイ素源は四フッ化ケイ素である。

上に論じたように、トリクロロシランはある種の第 3 級アミンと反応して不溶性の化合物を形成するが、他のアミン（たとえば、ペンキーマーの上掲引用文献の 94 ページ、カラム 2 の最終段落に論じられているトリ- n -プロピルアミンまたはトリ- n -ブチルアミン）とでは、ある種の溶

媒に可溶であり得るアダクトが形成される。本件出願人は、本発明のある種の具体例に関して生成物の収率が比較的低いことを、また、この低い収率が、反応が沈澱を生ずるか否かを特徴づけることを見いだした（反応剤としてトリエチルアミンを使用し、沈澱を生ずる下記の実施例 I および反応剤としてトリ- n -ブチルアミンを使用して沈澱が生じなかった下記の比較例 B を参照）。対照的に、U.S. 4,756,154 に開示されているように、四塩化ケイ素、第 3 級アミンおよびアルカリ金属アルミニウム四水素化合物を反応させる場合には、収率はるかに高い。

本発明はいかなる理論的考察によっても限定されるものではないが、本発明記載の方法をアルカリ金属アルミニウム四水素化合物が少なくとも若干可溶化される液体媒体、たとえばエーテル中で実施することにより、本件方法の収率を劇的に増加させ得ることが見いだされている。本発明記載の方法を 2 段階で実施する場合には、第 1 段階をアルカリ金属アルミニウム四水素化合物が少なくと

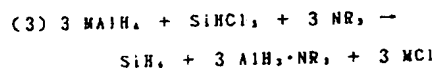
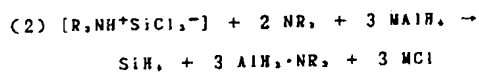
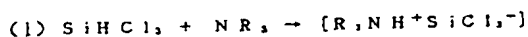
も若干可溶化される液体媒体中で実施するならば、収率が劇的に増加する。第2段階においては、残留する1種の、または複数の反応剤を炭化水素媒体に添加して、本件反応の第2段階用の媒体としてのエーテル-炭化水素混合物を効率的に提供することができる。これに替えて、第2段階の反応剤を炭化水素媒体に添加する前に第1段階のエーテル媒体をストリッピングにより除去、または部分的に除去し、第2段階用の炭化水素媒体を効果的に提供することもできる。

しかし、本発明記載の方法において最も有効なものは適当な相間移動触媒の、すなわち、アルカリ金属アルミニウム四水素化物を少なくとも若干可溶化するものの使用である。比較例Cから見られるように、恐らくは触媒の分子構造があまりにも問題の反応剤、第3級アミンのものと類似しているために、第4級アンモニウム塩型は収率を増加するのに効果的ではない。トリス-(ボリアルコキシアルキル)-アミンが、本発明記載の方法における炭化水素媒体中の高い収率を維持す

るのに特に効果的であることが見いだされている。最も高度に好ましいものは、TDA-1として知られるトリス-[2-(2-メトキシエトキシ)-エチル]-アミンである。この種の相間移動触媒はアルカリおよびアルカリ土類金属を錯体化することが可能である。したがって、この種の触媒の使用によりアルカリ金属アルミニウム四水素化物が少なくとも若干可溶化され、かくしてエーテルの使用を避けることが可能になるのである。エーテルの排除は有意の利点である。これは、四水素化アルミニウムナトリウムとエーテルとの混合物と共存する可能性のある、安全な反応温度を不注意に超過する結果としての潜在的な火災および爆発の危険を消去する。また、エーテルは使用する反応条件下で開裂することがあり得るが、エーテルの排除はこの望ましくない工程の複雑化を除去するのである。

本発明記載の方法は、ほぼ以下に論ずる方程式のものである反応剤のモル比を用いて、最も有利に実施される。本発明はいかなる理論的な考察に

も限定されるものではないが、トリクロロシラン第3級アンモニウム電荷分離錯体の形成およびそのアミンアランとシランとを製造する反応は方程式(1)および(2)の化学量論的關係を有し、方程式(1)と(2)との和である方程式(3)はアミンアランとシランとを製造する全工程の化学量論的關係を示す。これらの方程式において、Mはアルカリ金属を表し、NR₃は錯体形成性第3級アミンを表し、トリクロロシランは全工程における全ての混合クロロシランの代表例として採られている。



トリクロロシラン-第3級アミンアグツ、すなわちトリクロロシラン第3級アンモニウム錯体をあらかじめ形成させる本発明の具体例に、またはこれを工程内で形成させる具体例に最も好ま

しい、方程式(1)で表される反応の反応剤のモル比 $\text{SiHCl}_3 : \text{NR}_3$ は 1:1 ないし 1:3 であり、式(3)で表される全反応に約 1:3 の全体としてのモル比を与えるのに必要ならば、約 2 モルまでの余分の第3級アミンを添加する。式(2)で表されるこの具体例のシラン形成反応においては、最も好ましい比率 MAIH_2 :

SiHCl_3 は約 3:1 である。したがって、反応剤としてのトリクロロシランに関して、最も好ましい反応剤のモル比 $\text{MAIH}_2 : \text{SiHCl}_3$:

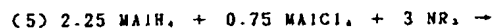
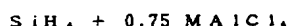
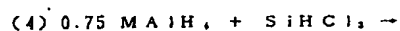
NR_3 は約 3:1:3 である。一般的な場合においては、反応剤としての $\text{SiH}_{n-1}\text{Cl}_1$ に関しては、最も好ましい反応剤のモル比 MAIH_2 :

$\text{SiH}_{n-1}\text{Cl}_1 : \text{NR}_3$ は約 $n:1:n$ である。

もちろん、当業者は誰でも知っているように、これらの正確な比率を使用することは必要ではない。反応剤の一方の若干の過剰は、反応を完了に導くのに助けとなり、たとえば 5-10% 過剰の MAIH_2 をこの様式で使用することができる。上に論じたように、過剰のアミンは、液体である

ならば、反応媒体として使用することができる。しかし、他の反応媒体中では、大過剰の反応剤の使用はいかなる目的にも有用でなく、実際に不経済であり得、また生成物の分離と回収とを妨害することがあり得る。したがって、当業者は誰でも、ほぼ方程式(3)に従う全工程に関して上に論じたモル比の使用を、また、ほぼ、2段階工程に関して、および四フッ化ケイ素を用いる継続的な工程に関して以下に論ずる比率の使用を選択するであろう。

反応剤としてトリクロロシランを用いて本発明の方法を2段階で実施するならば、この2種の段階は方程式(4)および(5)の化学量論的關係に従い、全体としての工程は、実際に上記の方程式(3)であるこれらの2種の方程式の和で表される。



て上に与えた化学量論的關係を有する。継続的工程の第2の部分においては、化学量論的關係は方程式(6)に従う。



ここでもまた、方程式はいかなる理論的考察によっても限定されるものではないが、反応剤の最も好ましいモル比はほぼこの方程式に示されたものである。

上に述べたように、アミン反応剤の過剰は、液体ならば、液体反応媒体の周知の利点を与えるのに使用することができる。その利点には：反応剤の移動を助けること、反応剤中の接触を容易にすること、反応混合物からの生成物の分離を助けること等がある。本発明記載の方法に反応剤として適当なアミンのいかなるものも、液体反応媒体として過剰量で使用することができる。多くの目的には、比較的廉価な不活性反応媒体が好ましい。反応剤の溶解性、錯体形成能力、分解の容易さ、開裂に対する抵抗性、沸点、毒性レベル、ならび

SiHCl_3 に替えて $\text{SiH}_{n-1}\text{Cl}$ を反応剤として用いる一般的な場合には、類推的な方程式において、方程式(4)および(5)中の係数0.75(または3/4)は $n/4$ となり、方程式(3)中の係数2.25(または $3 - 3/4$)は $n - n/4$ となり、方程式(5)中の係数3は n となる。ここでもまた、本発明はいかなる理論的考察によっても限定されるものではないが、反応剤の最も好ましいモル比はほぼ上記の各方程式に示した比率である。2段階法においては、アルカリ金属アルミニウム四水素化物の全量を第1段階に添加して、第1段階に過剰の反応剤は、第2段階においてアミンを添加する反応剤混合物の一部を形成させてもよく、また、これに替えて、第1段階においてはアルカリ金属アルミニウム四水素化物の最小の化学量論的比率のみを添加し、残量は第3級アミンとともに第2段階に添加してもよい。

付加的なシランおよび三フッ化アルミニウムを製造する継続的方法の場合には、継続的工程の第1の部分は、1段階または2段階の場合に関し

に、安全性および取り扱いの因子を含む他の諸因子も考慮すべきである。したがって、エーテルがアミンより好ましく、炭化水素がより好ましい。

種々のエーテル、たとえばジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、メチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルブチルエーテル、ポリエーテルたとえばグライム(ジメトキシエタンまたはエチレングリコールジメチルエーテル)、ジグライム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)、トリグライム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグライム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、ジメトキシプロパン等、ならびに1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフランおよび類似の物質を単独で、または混合物で、液体反応媒体の構成に使用することができる。ポリエーテル、特にジメトキシエタンおよびジグライムが好ましく、テ

トラヒドロフランがもっとも高度に好ましい。

上記のエーテル類は、相間移動触媒を使用しない本発明記載の具体例に最も高度に好ましい。本発明を2段階法に従って相間移動触媒を使用することなく実施するならば、この方法の第1段階にはエーテル媒体が特に好ましい。この方法の第2段階にもエーテル媒体は好ましいが、炭化水素媒体がより好ましい。

反応に相間移動触媒を使用する本発明記載の具体例には、反応媒体として炭化水素が好ましい。たとえばアルカン、たとえばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等を使用することができる。芳香族炭化水素、特に単核芳香族炭化水素は特に好ましい。単独で、または混合物で使用し得るものの中にはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、キシレン類、メシチレン、高級アルキルおよびジアルキルベンゼン類、たとえば1,2-ジエチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,4-ジ

エチルベンゼン、1,3-ジプロピルベンゼン、3-プロピルトルエン、4-エチルトルエン、4-プロピルトルエン、4-ブチルトルエン、トリアルキルベンゼン類、1-メチルナフタレン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンならびに類似の化合物がある。一つの便利な溶媒は、一般にBTXとして知られる市販のベンゼン、トルエンおよびキシレンの混合物である。大部分が芳香族成分であるが少量の脂肪族または環状脂肪族の成分をも有する炭化水素混合物も使用することができる。エーテルと炭化水素との混合物も使用することができる。

本発明記載の方法をシランと同時生成物の三フッ化アルミニウムとを製造する連続的工程で続けるならば、連続的工程の第2部分用の液体反応媒体には、連続的工程の第1部分用の上記の液体のいかなるものも可能である。この関連では、第3級アミンは三フッ化アルミニウムとはある程度、また、アミンアランを SiF_4 または SiCl_4 と反応させることにより生成する同時生成物の三塩化アルミニウムとは完全に錯体を形成する傾向

を有する。しかし、上に指摘したように、第3級アミンは“不活性な”反応媒体、または反応希釈剤として使用して成果を挙げることができるので、“不活性”の語は、本件明細書においては、反応媒体または希釈剤が同時生成物のフッ化アルミニウムとの錯体形成を受ける傾向を有しているとしても、この媒体が所望の反応（すなわち、シランと同時生成物のフッ化アルミニウムとの製造）を阻害しないことを意味するものとして使用する。本来は、選択した媒体はフッ化アルミニウムとの間に、容易に分解して三フッ化アルミニウムと遊離の媒体とになり得ない錯体を形成してはならないのである。

生成物の収率と AlF_3 からのアミンの除去の困難さの程度とはアミンの種類によって若干は変わるであろうが、第3級アミンは一般に AlH_3 錯体を形成する工程に使用可能であり、使用する反応条件下で液体であるならば、液体反応媒体としても使用可能である。第3級アミンを単独の液体不活性反応媒体として使用する場合には、も

ミンの半分以上が消失し、300℃ またはそれ以上では実質的に全てのアミンが同時生成物の AlF_3 から分離される。

これに替えて、同時生成物の三フッ化アルミニウムを減圧下で加熱してもよく、これにより、遊離した第3級アミンを残留する生成物の三フッ化アルミニウムから分離することができる。

掃引気体または真空（減圧）を使用しないならば、アミンの分解は同時生成物の AlF_3 の加熱の間に生じ得る。

他の方法も、同時生成物の三フッ化アルミニウムからのアミンの分離に使用することができる。たとえば水性 HF の使用とこれに続くエタノール抽出、濃 HCl の使用とこれに続く CHCl₃ 抽出、または1当量の HBr を含有するエタノールの使用は、生成物中の錯体形成したアミンの含有量を低下させる。

錯体形成したアミンアランの製造に $NaAlH_4$ を使用する場合には、特に痕跡量の金属が存在する場合には、比較的純粋な供給源が望ましい。

応を若干加圧で実施することができる。出発物質がある程度温度に敏感であるならば、低温ないし中程度の温度が敏感な物質の分解を打ち消す助けとなり得る。反応の動力学が遅い場合には、反応収率を向上させるために、より長い反応時間を使用することができる。

使用する反応パラメータの組合わせは不適当な量の実験を行うことなく、当業者により、当該技術の熟練と本件明細書中の示唆とを用いて決定される。

本件方法のシラン形成反応は広い範囲の温度で実施することができる。適当な温度範囲は 0℃ ないし 80℃ であり、好ましい範囲は 5℃ ないし 60℃ である。これらの反応は大気圧でも、大気圧より下の圧力でも、大気圧より上の圧力でも実施することができる。反応温度で固体または液体である反応剤を使用する場合には、一般には大気圧が適当である。好ましい圧力範囲は 1 ないし 100 気圧、より好ましくは 1 ないし 20 気圧である。反応時間は真に独立の変量ではなく、少なく

$NaAlH_4$ をたとえば 1900 ppm のテクニウムを含有するアルミニウムから製造したならば、 $NaAlH_4$ は好ましくは再結晶する。これを行わなければ、粗混合物を加熱すると、または長期間放置すると、アランの自動分解が起こり得る。 $AlH_3 \cdot NR_3$ の生成物溶液から副生成物の塩および他の不純物を遊離するならば、粗 $NaAlH_4$ を使用して成果を挙げることができる。

本発明記載の反応混合物はしばしばゲル様の外見を有するが、スラリーの攪拌および濾過は比較的容易である。

温度、圧力および反応時間の反応変量は、本発明においては厳密なものではない。当業者は一般に、不適当な量の望ましくない副反応が生ずることなく、合理的な時間内に許容し得る生成物収率を与える変量の組合わせを選択するであろう。選択した変量は、使用する工程成分のある種の様式で反映する。たとえば、反応剤としてトリエチルアミンを使用するならば、このアミンと反応混合物中の他の物質との接触を容易にするために、反

ともある程度、使用する他の反応条件に依存する。一般には、シラン形成反応のそれぞれを 0.25 ないし 24 時間、好ましくは 1 ないし 8 時間の時間で実施する。

以下の実施例は本発明の種々の具体例を説明するものであるが、本発明の精神および範囲を限定することを意図したものではない。

実施例 1

この実施例は、あらかじめ形成させたトリクロシルトリエチルアンモニウムの本発明記載の方法における使用を説明するものである。97 % 四水素化アルミニウムナトリウム、 $NaAlH_4$ 、0.42 g (7.5 ミリモル) と乾燥テトラヒドロフラン、THF、8.4 g との溶液を製造し、25 mL の分液ロートに入れた。50 mL の三つ首丸底フラスコに 99 % トリクロシラン、 $SiHCl_3$ 、1.37 g (10.0 ミリモル)、 $LiAlH_4$ から蒸留しておいた 99 % トリエチルアミン 1.02 g (10.0 ミリモル) および乾燥 THF 11.6 g を添加した。上記の分液ロートをこのフラスコに取り付け、こ

の装置を気体収集連結装置 (gas collection train) に取り付けて、 H_2 で掃引した。凝縮器をドライアイス/アセトンで約 $-20^\circ C$ に冷却し、トラップを $-196^\circ C$ の液体窒素、 N_2 に浸漬した。フラスコの加温には $30^\circ C$ の水浴を使用した。分液ロートの内容物をフラスコ中の混合水素化合物に、 $30^\circ C$ で攪拌しながら 10 分かけて滴々添加した。さらに 45 分後、トラップをはずし、脱気し、液体 N_2 トラップを取り除いて、校正した部分に SiH_4 を拡張させた。製造された気体のモル数を理想気体の法則から計算した。気体の試料を集めてガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) で分析した。シランの収率は 26 % であった。

実施例 2

この実施例においては、トリクロロシリルトリエチルアンモニウムを工程内で形成させた。典型的な実験においては、97 % $NaAlH_4$, 1.75 g (31.5 ミリモル)、トリエチルアミン、 Et_3N , 3.1 g (30 ミリモル) および乾燥トルエン 15.0

g 間中 $10^\circ C$ に保ったことを除いて、この実験の手順を繰り返した。シラン収率は 26 % であり、アミンアラン収率は 72 % であった。

実施例 3

トルエンが反応に関与するように見えたので、溶媒をジメトキシエタン (DME) に変え、実施例 2 の手順を繰り返した。変色は観測されなかった。2 回の試行で、DME 中のシラン収率は 60 - 80 % に増加し、ジシランも約 10 % までの収率で生成した。

実施例 4

テトラヒドロフラン (THF) を溶媒として使用したことを除いて実施例 2 の手順を繰り返した。シランの収率は 94 % であり (ジシランは 0.3 % 以下であった)、アミンアランの収率は 88 % であった。

実施例 5

各段階に異なる溶媒を使用して 2 段階で反応を実施し、続いて SiF_4 を添加してアミンアランを回収した。第 1 段階においては、10.0 g の

g を 50 mL の三つ首丸底フラスコに添加した。分液ロートに 99 % $SiHCl_3$, 1.37 g (10.0 ミリモル) および乾燥トルエン 5.0 g を入れた。この分液ロートを上記のフラスコに取り付け、この装置を気体収集連結装置に取り付けて H_2 で掃引した。分液ロートの内容物を $30^\circ C$ に保った混合水素化合物に攪拌しながら 20 分かけて滴々添加した。この供給期間中に、混合物中の固体は黄色に、ついで緑色、褐色または褐色に変化し、ついで、全ての供給物が入った時には黄色に戻った。生成したシランを $-196^\circ C$ で凝縮させた。さらに 30 分後、トラップをはずし、脱気し、液体 N_2 トラップを取り除いて、校正した部分に SiH_4 を拡張させた。生成した気体のモル数を理想気体の法則から計算した。気体の試料を集めて GC/MS で分析した。残留スラリーを濾過し、可溶性水素化合物、アルミニウムおよび塩化物に関して濾液を分析した。シランの収率は 28 % であり、アミンアランの収率は 78 % であった。

第 2 の試行においては、反応器温度を添加期

乾燥ジメトキシエタンに入れた $NaAlH_4$, 1.75 g (31.5 ミリモル) を 50 mL の三つ首丸底フラスコに入れ、 $SiHCl_3$, 1.37 g (10.0 ミリモル) を 5.0 g のジメトキシエタンに溶解させた溶液に、分液ロートから添加した。(気体の収集には実施例 2 の方法を使用した。) シラン収率は 87 % であった。第 2 段階においては Et_3N 3.1 g (30 ミリモル) と乾燥トルエン 20.0 g とを添加し、得られた混合物を室温で一晩攪拌した。生成物のスラリーを濾過し、アミンアランを含有する濾液を分析して、1 グラム中に 0.77 ミリモルの AlH_3 を含有することを見いだした。

さらに、10 ミリモルの SiF_4 を 18.1 g のアミンアラン溶液 (AlH_3 14 ミリモル) 中に散布することにより、次の反応を実施して、91 % の収率でシランを製造した。真空中 $160^\circ C$ で固体残留物から溶媒を除去し、ついで $650^\circ C$ でか焼した。X 線回折 (XRD) 分析は、この固体中に AlF_3 と痕跡量のキオライト (chiolite) ($Na_3Al_3F_{10}$) とのみを示した。か焼に先立つ

分析は、33.4 %の Al と 1.15 %の Na を与えた (AlF₃ に関する理論量は Al 32.1 %である)。明らかに、若干の NaAlH₄ が反応を通じてトルエン/DME 混合物中に運ばれて少量の NaAlF₄ を製造し、これがカソード中にキオライトに変成されたのである。

比較例 - A

上記の実施例 2 - 5 においては、Et₃N を含有する NaAlH₄ の溶液に SiHCl₃ を添加する通常の添加様式を使用した。反応剤添加の様式における幾つかの変更を試験し、反応剤のモル比の変更も試験した。

逆の添加を試験した場合には、SiHCl₃ および Et₃N を溶媒と、反応フラスコ中で混合した。Et₃NH⁺SiCl₃⁻ の白色または黄色のスラリーが形成された。所望の NaAlH₄ の溶液を製造し、分液ロートに移した。これに替えて、Et₃N と NaAlH₄ との双方を溶媒と混合し、分液ロートに移した。SiHCl₃ は、反応フラスコ中で溶媒と混合した。反応と SiH₄ の回収とは、上

述べている実施例 2 と同様に行われた。トルエン 3.70 g (20 ミリモル) および乾燥トルエン 14.0 g を入れた。25 ml の分液ロートに SiHCl₃ 1.35 g (10 ミリモル)、トリ-n-ブチルアミン 1.85 g (10 ミリモル) および乾燥トルエン 5.5 g を添加した。分液ロート中には透明な、均質な混合物が見られた。この分液ロートを上記のフラスコの一つの首に接続し、この装置を気体収集連結装置に取り付けて H₂ で掃引した。分液ロートの内容物を、35℃ に保ったフラスコに 20 分間かけて滴々添加した。生成物を実施例 2 と同様にして分析した。シランの収率は 34 % であり、アミンアランの収率は 69 % (H により) および 75 % (Al により) であった。

トリ-n-ブチルアミンを用いて同様の実験を行った。全てのアミン (4.38 g、30 ミリモル) をフラスコに入れた。シランの収率は 24 % であり、アミンアランの収率は 64 % (H により) および 75 % (Al により) であった。

実施例 6

相間移動触媒により触媒されたトルエン中の

記の手法で実施した。Et₃N を含有する NaAlH₄ 溶液を THF 中の SiHCl₃ に供給すると、53 - 58 % のシラン収率が得られた。種々のモル比の NaAlH₄ 溶液を Et₃NH⁺SiCl₃⁻ のスラリーに供給すると、DME 中に 23 % の、また THF 中に 26 - 47 % の収率でシランが得られた。この添加方式で他のアミン、N,N-ジメチルエチルアミン (100 % 過剰) を使用すると、THF 中で 46 % のシラン収率が得られた。逆に、トルエン中の AlH₃·NEt₃ を THF 中の Et₃NH⁺SiCl₃⁻ 塩に添加すると、20 % のシラン収率が得られた。

比較例 - B

これらの実施例は、反応をトルエン溶液中で実施する場合には、第 3 級アミン-トリクロロシランアダクトが可溶であっても、問題の両生成物、シランとアミンアランとの収率が低いことを示す。

50 ml の三つ首丸底フラスコに 97 % NaAlH₄ 1.75 g (31 ミリモル)、トリ-n-ブ

チルアミン 3.70 g (20 ミリモル) および乾燥トルエン 14.0 g を入れた。25 ml の分液ロートに SiHCl₃ 1.35 g (10 ミリモル)、トリ-n-ブチルアミン 1.85 g (10 ミリモル) および乾燥トルエン 5.5 g を添加した。分液ロート中には透明な、均質な混合物が見られた。この分液ロートを上記のフラスコの一つの首に接続し、この装置を気体収集連結装置に取り付けて H₂ で掃引した。分液ロートの内容物を、35℃ に保ったフラスコに 20 分間かけて滴々添加した。生成物を実施例 2 と同様にして分析した。シランの収率は 34 % であり、アミンアランの収率は 69 % (H により) および 75 % (Al により) であった。

トリ-n-ブチルアミンを用いて同様の実験を行った。全てのアミン (4.38 g、30 ミリモル) をフラスコに入れた。シランの収率は 24 % であり、アミンアランの収率は 64 % (H により) および 75 % (Al により) であった。

SiHCl₃、NaAlH₄ および Et₃N の反応を以下のようにして実施した：典型的な実験においては、97 % NaAlH₄ 1.67 g (30 ミリモル)、Et₃N 2.94 g (29 ミリモル)、乾燥トルエン 12.0 g およびトリス-[2-(2-メトキシエトキシ)-エチル]-アミン (TDA-1) 0.33 g (1 ミリモル) を 50 ml の三つ首丸底フラスコに添加した。滴下ロートに 99 % SiHCl₃ 1.37 g (10 ミリモル) および乾燥トルエン 6.0 g を入れた。このロートを上記のフラスコに取り付け、これを気体収集連結装置に接続し、この系を H₂ で掃引した。ロートの内容物を、温度制御水浴中で 30℃ に保った混合水素化物に、10 分かけて滴々添加した。生成したシランをドライアイス冷却した凝縮器に通して有機蒸気を除去し、-196℃ で凝縮させた。さらに 50 分後、トラップをはずし、約 1 トルに脱気し、液体 N₂ 浴を取り除いて、校正した体積に SiH₄ を拡張させた。生成した気体のモル数を理想気体の法則から計算した。気体の試料を集めて GC/MS で分析した。シランの

収率は 88 % であり、3 % のジシラン収率が得られた。

残留物を N_2 下で粗いガラスフリットを通して濾過し、19.6 g の水様の透明な (water-white) 濾液を得た。フィルターケーキを 10 mm ずつの乾燥トルエンで 2 回洗浄し、ついで $80^\circ C$ で真空乾燥した。乾燥したフィルターケーキは重量 1.78 g であった (灰色がかった白色の (off-white) 粉末)。濾液の分析は $AlCl_3$ の存在を示し、フィルターケーキの XRD 分析は $NaAlH_4$ (大量) と $NaCl$ (少量) とを示した。そこで、濾液 16.62 g (Cl 8.4 ミリモルを含有) に 97 % $NaAlH_4$ 1.51 g (28 ミリモル) を添加し、この混合物を室温で 4 時間攪拌した。この反応で得た濾液の分析結果は 1 グラムあたり H 3.92 ミリモル、 Al 3.41 %、および Cl < 0.01 % であって、反応が完了したことを示した。トリエチルアミンアランの収率の計算は、 H の百分率により 85 %、 Al の百分率により 83 %、平均値 84 % を示した。

1. a. トリクロロシラン第 3 級アンモニウム、

b. 錯体形成用の第 3 級アミン、
および、

c. アルカリ金属アルミニウム四水素化物を約 1:2:3 のモル比 a:b:c で、液体反応媒体中で反応を実施してシランと第 3 級アミンアランとを製造する方法。

2. 上記のトリクロロシラン第 3 級アンモニウムをあらかじめ形成させることを特徴とする上記の第 1 項記載の方法。

3. 上記のトリクロロシラン第 3 級アンモニウムを工程内で形成させることを特徴とする上記の第 1 項記載の方法。

4. 四水素化アルミニウムナトリウム、トリクロロシランおよびトリエチルアミンを約 3:1:3 のモル比で接触させてシランとトリエチルアミンアランとを製造する上記の第 1 項記載の方法。

5. アルカリ金属アルミニウム四水素化物と式 SiH_3-xCl_x

Et_3N の量を 2.04 g (20 ミリモル) とし、 $TDA-1$ の量を 3.3 g (10 ミリモル) としたことを除いて、この実験の手順を繰り返した。反応は約 1 時間で完了し、 $NaAlH_4$ の 2 回目の添加は必要でなかった。シランの収率は 95 % であり、アミンアランの収率は 92 % であった。

比較例 - C

第 4 級アンモニウム相間移動触媒の塩化ベンジルトリエチルアンモニウムと塩化オクタデシルジメチルアンモニウム ($DAMA-8, 10$) を用いて実施例 6 の手順を繰り返した。以下の表は結果を概括したものである。

相間移動 触媒	モル比 触媒: Et_3N	収率 (%)	
		SiH_4	$AlH_3 \cdot NR_3$
$TDA-1$ (実施例 6)	1:2	95	92
$TDA-1$ (実施例 6)	1:29	88	84
$DAMA-8, 10$	1:14	7	45
$Et_3(PhCH_2)_3NCl$	1:15	24	75

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

式中、

n は 1、2 または 3 である

のケイ素化合物とを $(n/4):1$ ないし $n:1$ のモル比で、液体反応媒体中で接触させてシランと残留混合物とを製造する段階 1、

および、

上記の残留混合物、第 3 級アミン、ならびに、液体反応媒体中の上記のケイ素化合物 1 モルあたり約 n モルのアミンおよび約 n モルのアルカリ金属アルミニウム四水素化物の全モル比率を与えるのに必要な、追加のアルカリ金属アルミニウム四水素化物を接触させて、第 3 級アミンアランとアルカリ金属ハロゲン化物の同時生成物とを製造する第 2 段階

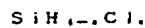
の各段階で実施する方法。

6. 段階 1 が水素化アルミニウムナトリウムとトリクロロシランとを $(3/4):1$ ないし $3:1$ のモル比で、大部分がジメトキシエタンである液体反応媒体中で接触させてシランと残留混合物とを製造することよりなるものであり、

段階 2 が上記の残留混合物、トリエチルアミン、ならびに、大部分がトルエンである液体反応媒体中の上記のトリエチルアミン 1 モルあたり約 3 モルのアミンおよび約 3 モルのアルカリ金属アルミニウム四水素化物の全モル比率を与えるのに必要な追加のアルカリ金属アルミニウム四水素化物を接触させて、第 3 級アミンアランと同時生成物のハロゲン化ナトリウムとを製造することを特徴とする、上記の第 5 項記載の方法。

7. a. アルカリ金属アルミニウム四水素化物、

b. 式



式中、

n は 1、2 または 3 である

のケイ素化合物、

および、

c. 固体形成用の第 3 級アミン、

を約 $n:1:n$ のモル比 $a:b:c$ で、液体反応媒体中で、相間移動触媒の存在下に反応を実施してシランと第 3 級アミンアランとを製造す

る、トリクロロシランおよびトリエチルアミンを使用して段階 1 を実施することを特徴とする上記の第 9 項記載の方法。

る方法。

8. 四水素化アルミニウムナトリウム、トリクロロシランおよびトリエチルアミンを約 3:1:3 のモル比で、反応促進量のトリス-[2-(2-メトキシエトキシ)-エチル]-アミンの存在下に反応させてシランおよびトリエチルアミンアランを製造する、上記の第 7 項記載の方法。

9. 1. 上記の第 1 項記載の方法を実施してシランおよび同時生成物の金属ハロゲン化物とアミンアランとを含有する残留反応混合物を回収し、これから上記の同時生成物の金属ハロゲン化物を分離して上記の金属ハロゲン化物を含有しない、混合物中の上記のアミンアランを製造し、

2. 四フッ化ケイ素と上記の金属ハロゲン化物を含有しない上記の混合物中の上記のアミンアランとを約 3:4 の四フッ化ケイ素:アミンアランモル比で反応させて付加的なシランと三フッ化アルミニウムとを製造するシランおよび三フッ化アルミニウムの製造方法。

10. 反応剤として水素化アルミニウムナトリウ

特許出願人 エチル・コーポレーション

代理人 弁理士 小田 島 平 吉

